

DOCKET NO.: 277613US0X PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Antonio PONTICIELLO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP04/02840

INTERNATIONAL FILING DATE: March 11, 2004

FOR: EXPANDABLE VINYLAROMATIC POLYMERS AND PROCESS FOR THEIR PREPARATION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY**  
Italy

**APPLICATION NO**  
MI2003A 000627

**DAY/MONTH/YEAR**  
31 March 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP04/02840. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number  
**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

PCT/EP04/02840

EPO - DG 1

15. 04. 2004

Mod. C.E. - 1-4-7

MODULARIO  
I.C.A. - 101



115

# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: Invenzione Industriale

N. MI2003 A 000627



*Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 28 JUN 2004

WIPO

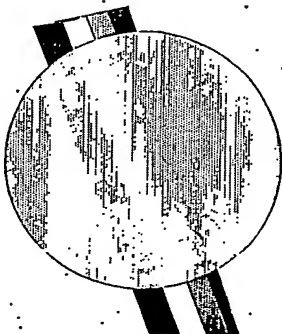
PCT

Roma, li 7 APR. 2004

IL FUNZIONARIO

*Elena Marinelli*

Sig.ra E. MARINELLI

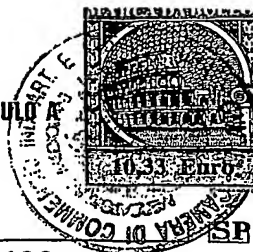


## AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione POLIMERI EUROPA S.p.A.  
Residenza BRINDISI - Via E. Fermi, 4 codice 01768800748  
2) Denominazione \_\_\_\_\_  
Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome CAVALIERE Giambattista e ALTRI cod. fiscale 107562850151  
denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZE  
via F. MARITANO n. 26 città SAN DONATO MIL. SE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) G08J gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_

"POLIMERI VINILAROMATICI ESPANDIBILI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) PONTICIELLO Antonio 3) ZAMPERLIN Loris  
2) SIMONELLI Alessandra 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

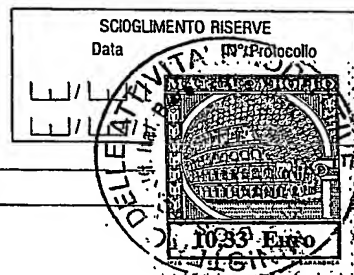
tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) NESSUNA \_\_\_\_\_  
2) \_\_\_\_\_



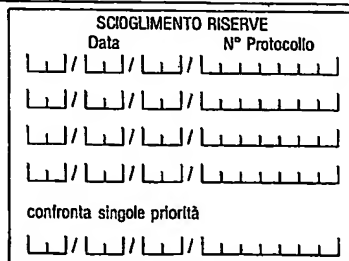
## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 12 PROV n. pag. 125 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ...  
Doc. 2) 10 PROV n. tav. 100 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) ...  
Doc. 3) 11 RIS ~~lettera di concessione~~ riferimento procura generale ...  
Doc. 4) 11 RIS designazione inventore ...  
Doc. 5) 10 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano ...  
Doc. 6) 10 RIS autorizzazione o atto di cessione ...  
Doc. 7) 10 nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale Euro 291,80.- (DUECENTONOVANTUNO/80.-)

obbligatorio

COMPILATO IL 28/03/2003

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

IL MANDATARIOCONTINUA SI/NO NOIng. Giambattista CAVALIERE

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO

SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANOcodice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 000627

Reg. A.

L'anno DUEMILATREil giorno VEINTUNOdel mese di MARZOIl(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda (sopra)riportata. 100 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopra riportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI 2003A 000627

REG. A

DATA DI DEPOSITO

31 MAR. 2003

/ /

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

## D. TITOLO

"POLIMERI VINILAROMATICI ESPANDIBILI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE"

## L. RIASSUNTO

Polimeri vinilaromatici espandibili che comprendono:

- a) una matrice ottenuta polimerizzando 50-100% in peso di uno o più monomeri vinilaromatici e 0-50% in peso di un monomero copolimerizzabile;
- b) 1-10% in peso, calcolato sul polimero (a), di un agente espandente inglobato nella matrice polimerica;
- c) 0,01-20% in peso, calcolato sul polimero (a), di nerofumo distribuito nella matrice polimerica avente diametro medio compreso fra 30 e 2000 nm, area superficiale compresa fra 5 e 40 m<sup>2</sup>/g, un contenuto di zolfo compreso fra 0,1 e 2000 ppm ed un contenuto di ceneri compreso fra 0,001 e 1%.

## M. DISEGNO



Titolo: Polimeri vinilaromatici espandibili e procedimento per  
la loro preparazione

A nome: Polimeri Europa S.p.A. con sede in Brindisi, via Enrico  
Fermi 4

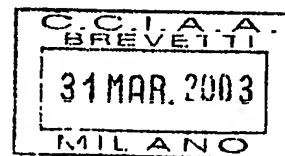
\*\*\*\*\*

La presente invenzione si riferisce a polimeri  
vinilaromatici espandibili ed al procedimento per la loro  
preparazione.

Più in particolare la presente invenzione si riferisce ad  
un procedimento per la preparazione di polimeri vinilaromatici  
espandibili che, dopo espansione, presentano ridotta  
conducibilità termica anche a bassa densità ed a prodotti così  
ottenuti.

I polimeri vinilaromatici espandibili, e tra questi, in  
particolare, il polistirene espandibile, sono prodotti noti ed  
utilizzati da lungo tempo per preparare articoli espansi che  
possono essere utilizzati in diversi settori applicativi, tra i  
quali uno dei più importanti è quello dell'isolamento termico.


Tali prodotti espansi sono ottenuti facendo rigonfiare in  
uno stampo chiuso le perle di polimero espandibile impregnate  
con un gas e nel saldare le particelle rigonfiate contenute  
all'interno dello stampo mediante contemporaneo effetto della  
pressione e della temperatura. Il rigonfiamento delle  
particelle è generalmente realizzato con vapore, o altro gas,  
mantenuto ad una temperatura leggermente superiore alla



MI 2003A 000627

temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) del polimero.

Un particolare settore applicativo del polistirene espanso è quello dell'isolamento termico in edilizia dove viene generalmente impiegato sotto forma di lastre piane. Le lastre piane di polistirene espanso vengono utilizzate di solito con una densità di circa 30 g/l perché la conduttività termica del polimero presenta un minimo a quei valori. Scendere al di sotto di questo limite, pur essendo tecnicamente possibile, non è vantaggioso perché causa un drastico aumento della conducibilità termica della lastra che deve essere compensato da un incremento del suo spessore. Per ovviare a tale inconveniente, è stato suggerito di caricare il polimero con materiali atermici quali grafite, nerofumo o allumina (brevetto europeo 620.246).




Nella domanda di brevetto giapponese pubblicata JP 61-171.705 si descrive un metodo per preparare particelle di polistirene, anche espandibili, caricate con nerofumo che comprende la polimerizzazione in sospensione acquosa di stirene in presenza di perossidi organici bifunzionali privi di anello benzenico e di nerofumo con dimensioni inferiori a 100 nm. Il procedimento prevede anche di aggiungere durante la polimerizzazione, o al termine di essa, un agente espandente, ad esempio isopentano, la cui concentrazione può variare tra 1 e 6% in peso rispetto al polistirene.

La reazione di polimerizzazione radicalica dei monomeri

vinilici in presenza di nerofumo viene ritardata in modo pesante quando si usano perossidi contenenti anelli benzenici, come descritto in K. Ohkita, "Carbon", 13, 443-448, 1975, a tal punto che il nerofumo viene anche utilizzato addirittura come inibitore dei perossidi contenenti anelli benzenici nella polimerizzazione dello stirene (brevetto USA 2.993.903).

La Richiedente ha ora trovato che è possibile ottenere polimeri espandibili dello stirene caricati con nerofumo in grado di dare materiali espansi a bassa densità, con caratteristiche confrontabili con quelle dei materiali ottenuti con metodi della tecnica nota, utilizzando i perossidi di normale impiego nella polimerizzazione in sospensione acquosa del polistirene espandibile, quindi senza dover utilizzare perossidi privi di anelli benzenici. E' pertanto possibile ottenere prodotti a base di polimeri vinilaromatici con conducibilità termica in grado di soddisfare anche la classe 035 della normativa DIN 18164 Parte 1, incorporando negli stessi del nerofumo di tipo particolare.



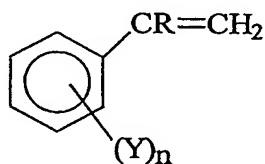
Costituiscono pertanto oggetto della presente invenzione i polimeri vinilaromatici espandibili che comprendono:

- a) una matrice ottenuta polimerizzando 50-100% in peso di uno o più monomeri vinilaromatici e 0-50% in peso di almeno un monomero copolimerizzabile;
- b) 1-10% in peso, calcolato sul polimero (a), di un agente espandente inglobato nella matrice polimerica;

c) 0,01-20% in peso, calcolato sul polimero (a), di una carica di nerofumo omogeneamente distribuita nella matrice polimerica con diametro medio compreso tra 30 e 2000 nm, area superficiale compresa fra 5 e 40 m<sup>2</sup>/g, contenuto di zolfo compreso tra 0,1 e 1000 ppm, contenuto di ceneri compreso tra 0,001 e 1%.

Secondo la presente invenzione, il nerofumo è caratterizzato anche da perdita al calore compresa tra 0,001 e 1%, numero di iodio compreso tra 0,001 e 20 g/kg ed un valore di assorbimento del dibutilftalato (DBPA) compreso tra 5 e 100 ml/(100 g).

Con il termine "monomero vinilaromatico", come usato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni, si intende essenzialmente un prodotto che risponde alla seguente formula generale:



(I)

in cui R è un idrogeno o un gruppo metile, n è zero o un intero compreso fra 1 e 5 e Y è un alogeno, come cloro o bromo, o un radicale alchilico o alcossilico avente da 1 a 4 atomi di carbonio.

Esempi di monomeri vinilaromatici aventi la formula generale identificata sopra sono: stirene, α-metilstirene, metilstirene, etilstirene, butilstirene, dimetilstirene, mono-,



di-, tri-, tetra- e penta-clorostirene, bromo-stirene, metossi-stirene, acetossi-stirene, ecc. Monomeri vinilaromatici preferiti sono stirene e  $\alpha$ -metilstirene.

I monomeri vinilaromatici di formula generale (I) possono essere utilizzati da soli o in miscela fino al 50% in peso con altri monomeri copolimerizzabili. Esempi di tali monomeri sono l'acido (met)acrilico, gli esteri alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> dell'acido (met)acrilico come metil acrilato, metilmetacrilato, etil acrilato, etilmetacrilato, isopropil acrilato, butil acrilato, le ammidi ed i nitrili dell'acido (met)acrilico come acrilammide, metacrilammide, acrilonitrile, metacrilonitrile, il butadiene, l'etilene, il divinilbenzene, l'anidride maleica, ecc. Monomeri copolimerizzabili preferiti sono acrilonitrile e metilmetacrilato.

Qualsiasi agente espandente in grado di essere inglobato nella matrice polimerica vinilaromatica può essere utilizzato in combinazione con i polimeri espandibili oggetto della presente invenzione. Esempi tipici sono gli idrocarburi alifatici, i freon, l'anidride carbonica, l'acqua, ecc.

La carica di nerofumo ha un diametro medio compreso tra 30 e 2000 nm, preferibilmente tra 100 e 1000, una superficie specifica compresa tra 5 e 40 m<sup>2</sup>/g, preferibilmente tra 8 e 20 m<sup>2</sup>/g, (misurata secondo ASTM D-6556), un contenuto di zolfo compreso tra 0,1 e 2000 ppm, preferibilmente tra 1 e 500 ppm, un residuo in ceneri compreso tra 0,001 e 1%, preferibilmente

tra 0,01 e 0,3% (misurato secondo ASTM D-1506), una perdita al calore (misurata secondo ASTM D-1509) tra 0,001 e 1%, preferibilmente tra 0,01 e 0,5%, un DBPA (misurato secondo ASTM D-2414) di 5-100 ml/(100 g), preferibilmente di 20-80 ml/(100 g) ed un numero di iodio (misurato secondo ASTM D-1510) compreso tra 0,01 e 20 g/kg, preferibilmente tra 0,1 e 10 g/kg. Tale carica può essere aggiunta al polimero vinilaromatico, sia mediante polimerizzazione in sospensione che tramite la tecnologia in massa continua, in quantità tali da dare una concentrazione finale nel polimero compresa fra 0,01 e 20% in peso, preferibilmente tra 0,1 e 5%.


I nerofumo, impiegati nella presente invenzione, possono essere preparati secondo le seguenti principali tecnologie:

- furnace process (parziale combustione di un liquido contenente idrocarburi aromatici);
- thermal black process (metodo basato sulla decomposizione di gas naturale o idrocarburi liquidi in assenza di aria o fiamma);
- acetylene black process (processo di decomposizione termica, 800-1000°C, a pressione atmosferica);
- lampblack process (combustione di vari liquidi o materiali grezzi in carenza di aria).

Maggiori particolari si possono trovare, ad esempio, nell'enciclopedia Kirk-Othmer, edizione 4, volume 4.

Al termine dell'aggiunta della carica si ottiene un

polimero espandibile che può essere trasformato per produrre articoli espansi di densità compresa fra 5 e 50 g/l, preferibilmente tra 10 e 25 g/l. Questi materiali presentano, inoltre, una eccellente capacità di isolamento termico espressa da una conducibilità termica compresa fra 25 e 50 mW/mK, preferibilmente fra 30 e 45 mW/mK, che, in generale, risulta mediamente inferiore anche di più del 10% rispetto a quella di equivalenti materiali espansi non caricati attualmente in commercio, ad esempio EXTIR A-5000 della Polimeri Europa S.p.A. Grazie a queste caratteristiche dei polimeri espandibili oggetto della presente invenzione, risulta possibile preparare articoli termoisolanti con risparmi significativi di materiale o, ad esempio, di preparare lastre di spessore inferiore a quelle prodotte con polimeri tradizionali non caricati, con conseguente risparmio di spazio.



I polimeri espandibili oggetto della presente invenzione possono essere addizionati con i convenzionali additivi, generalmente impiegati con i materiali tradizionali, quali pigmenti, agenti stabilizzanti, ritardanti di fiamma, antistatici, agenti distaccanti, ecc.

Costituiscono ulteriore oggetto della presente invenzione i procedimenti per la preparazione di polimeri espandibili a migliorata conducibilità termica aventi densità, dopo espansione, inferiore a 30 g/l.

In particolare, costituisce ulteriore oggetto della

presente invenzione un procedimento per preparare polimeri vinilaromatici espandibili che comprende polimerizzare in sospensione acquosa uno o più monomeri vinilaromatici, eventualmente insieme ad almeno un comonomero polimerizzabile in quantità fino al 50% in peso, in presenza di nerofumo di diametro medio compreso fra 30 e 2000 nm, con un'area superficiale compresa tra 5 e 40 m<sup>2</sup>/g, con un contenuto di zolfo compreso tra 0,1 e 2000 ppm e con un residuo in ceneri compreso tra 0,001 e 1%, ed in presenza di un iniziatore radicalico perossidico, contenente eventualmente almeno un anello aromatico, e di un agente di espansione aggiunto prima, durante o alla fine della polimerizzazione. Il nerofumo è caratterizzato inoltre da una perdita in peso compresa tra 0,001 e 1%, un numero di iodio compreso tra 0,001 e 20 g/kg e da un valore di BDPA compreso tra 5 e 100 ml/(100 g).

La polimerizzazione viene condotta in sospensione acquosa con sali inorganici dell'acido fosforico, ad esempio fosfato tricalcico o fosfato di magnesio. Tali sali possono essere aggiunti nella miscela di polimerizzazione sia già finemente suddivisi o sintetizzati in situ per reazione, ad esempio, tra il sodio pirofosfato e il solfato di magnesio.

Tali sali inorganici sono coadiuvati dagli additivi noti agli esperti del settore quali i tensioattivi anionici, ad esempio il dodecilbenzensolfonato di sodio o il metabisolfito di sodio, com descritto nel brevetto USA 3.631.014.

431



La polimerizzazione può essere condotta anche in presenza di sospendenti organici quali il polivinilpirrolidone, l'alcool polivinilico, ecc.


Il sistema iniziatore comprende generalmente due perossidi, il primo con un tempo di dimezzamento di un'ora a 85-95°C e l'altro con un tempo di dimezzamento di un'ora a 110-120°C. Esempi di tali iniziatori sono il benzoilperossido ed il terbutilperbenzoato.

Il polimero, o copolimero, vinilaromatico che si ottiene ha un peso molecolare Mw compreso fra 50.000 e 220.000, preferibilmente fra 70.000 e 200.000. In generale, maggiori dettagli su procedimenti per la preparazione di polimeri vinilaromatici espandibili in soluzione acquosa o, più in generale, sulla polimerizzazione in sospensione si possono trovare in Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263) 215-299 (1991) o nella domanda di brevetto internazionale WO 98/51734.

Per migliorare la stabilità della sospensione, è possibile incrementare la viscosità della soluzione reagente sciogliendo nella stessa del polimero vinilaromatico, in concentrazione compresa fra 1 e 30% in peso, preferibilmente fra 5 e 20%, calcolata sul solo monomero. La soluzione si può ottenere sia sciogliendo nella miscela reagente un polimero preformato (ad esempio polimero fresco o scarti di precedenti polimerizzazioni e/o espansioni) sia pre-polimerizzando in

massa il monomero, o miscela di monomeri, fino ad ottenere le concentrazioni menzionate precedentemente, e poi continuando la polimerizzazione in sospensione acquosa in presenza dei restanti additivi.

Durante la polimerizzazione in sospensione vengono impiegati gli additivi di polimerizzazione, tipicamente utilizzati per produrre polimeri vinilaromatici espandibili, come gli agenti stabilizzanti della sospensione, agenti trasferitori di catena, coadiuvanti di espansione, agenti nucleanti, plasticizzanti, ecc. In particolare, è preferibile aggiungere durante la polimerizzazione agenti ritardanti la fiamma in quantità compresa fra 0,1 e 8% in peso, rispetto al peso del polimero risultante. Agenti ritardanti la fiamma particolarmente adatti per i polimeri vinilaromatici espandibili oggetto della presente invenzione sono i composti alifatici, cicloalifatici, aromatici bromurati come esabromociclododecano, pentabromomonoclorocicloesano e pentabromofenil allil etere.



Gli agenti di espansione sono aggiunti preferibilmente durante la fase di polimerizzazione e sono scelti fra gli idrocarburi alifatici o cicloalifatici contenenti da 3 a 6 atomi di carbonio come n-pentano, iso-pentano, ciclopentano o loro miscele; i derivati alogenati di idrocarburi alifatici contenenti da 1 a 3 atomi di carbonio come, ad esempio, diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoroetano, 1,1,2-

trifluoroetano; l'andride carbonica e l'acqua.

Al termine della polimerizzazione si ottengono delle perle di polimero sostanzialmente sferiche con diametro medio compreso fra 0,2 e 2 mm, all'interno delle quali l'additivo risulta omogeneamente disperso.

Le perle vengono quindi scaricate dal reattore di polimerizzazione e lavate, in continuo o discontinuo con dei tensioattivi nonionici o, in alternativa, con acidi, come descritto nel brevetto USA 5.041.465.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è un procedimento per preparare in massa continua polimeri vinilaromatici espandibili che comprende i seguenti stadi in serie:

- i. alimentare ad un estrusore un polimero vinilaromatico, come descritto precedentemente, unitamente ad una carica di nerofumo di diametro medio compreso fra 30 e 2000 nm, con un'area superficiale compresa tra 5 e 40 m<sup>2</sup>/g, con un contenuto di zolfo compreso tra 0,1 e 2000 ppm e con un residuo in ceneri compreso tra 0,001 e 1%. Il nerofumo è caratterizzato inoltre da una perdita in peso compresa tra 0,001 e 1%, un numero di iodio compreso tra 0,001 e 20 g/kg e da un valore di BDPA compreso tra 5 e 100 ml/(100 g);
- ii. riscaldare il polimero vinilaromatico ad una temperatura superiore al relativo punto di fusione;

- iii. iniettare nel polimero fuso prima dell'estrusione attraverso una filiera, l'agente espandente ed eventuali additivi come gli agenti ritardanti la fiamma; e
- iv. formare attraverso una filiera le perle espandibili in forma sostanzialmente sferica con diametro medio compreso fra 0,2 e 2 mm.

Un metodo dettagliato per preparare polimeri vinilaromatici in massa continua è riportato nel brevetto europeo EP 126.459.

Al termine della polimerizzazione, sia essa condotta in sospensione ovvero in massa continua, le perle espandibili prodotte sono sottoposte ai pre-trattamenti generalmente applicati alle perle espandibili convenzionali e che consistono essenzialmente nel:

1. ricoprire le perle con un agente liquido antistatico come le ammine, le alchilammine terziarie etossilate, i copolimeri ossido di etilene-ossido di propilene, ecc. Tale agente serve per far aderire il coating e per facilitare la vagliatura delle perle preparate in sospensione;
2. applicare su tali perle il coating costituito essenzialmente da una miscela di mono-, di- e tri-esteri della glicerina (o altri alcoli) con acidi grassi e da stearati metallici quali stearato di zinco e/o magnesio, eventualmente in miscela anche con il nerofumo.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e

*gzh*





per mettere in pratica la stessa di seguito si riportano alcuni esempi illustrativi e non limitativi.

#### ESEMPIO 1

Si caricano in un recipiente agitato e chiuso una miscela di 150 parti in peso di acqua, 0,2 parti di pirofosfato di sodio, 100 parti di stirene, 0,25 parti di benzoil perossido, 0,25 parti di ter-butil perbenzoato e 1 parte di nerofumo T990 venduto dalla società CONCARB di Houston - Texas (USA) con diametro medio di circa 362 nm, BET di 10 m<sup>2</sup>/g, un contenuto in ceneri di 0,02%, zolfo pari a 60 ppm, perdita al calore di 0,1%, numero di DBPA di 44 ml/(100 g). Si scalda a 90°C sotto agitazione.

Dopo circa 2 ore a 90°C, si aggiungono 4 parti di una soluzione al 10% di polivinilpirrolidone. Sempre sotto agitazione si scalda per altre 2 ore a 100°C, si aggiungono 7 parti di una miscela 70/30 di n-pentano e i-pentano, si riscalda per altre 4 ore a 125°C quindi si raffredda e si scarica il batch. Allo scarico era presente una certa quantità di schiuma.

Le perle di polimero espandibile così prodotte vengono successivamente recuperate e lavate con acqua demineralizzata contenente 0,05% di un tensioattivo nonionico costituito da un alcool grasso condensato con etilenossido e propilenossido, venduto dalla Huntsman con il nome commerciale Empilan 2638. Esse vengono quindi asciugate in corrente d'aria tiepida,

additivate con 0,02% di ammina etossilata e vagliate separando la frazione con un diametro compreso fra 1 e 1,5 mm.

Tale frazione è risultata essere il 40%, essendo il 30% la frazione tra 0,5 e 1 mm, il 15% la frazione tra 0,2 e 0,5 mm e il 15% la frazione grossa, tra 1,5 e 3 mm.

La frazione fra 1 e 1,5 mm viene quindi additivata con 0,2% di glicerilmonosterato e 0,1% di stearato di zinco.

Il prodotto viene pre-espanso con vapore alla temperatura di 100°C, maturato per un giorno ed utilizzato per lo stampaggio di blocchi (dimensioni 1040x1030x550 mm).

I blocchi sono stati quindi tagliati per preparare delle lastre piane su cui misurare la conducibilità termica. La conducibilità termica era di 36,5 mW/mK mentre quella di una lastra di eguale densità (14 g/l) preparata con un prodotto tradizionale di riferimento (EXTIR A-5000), era di 42,5 mW/mK.

#### ESEMPIO 2

Si caricano in un recipiente agitato e chiuso una miscela di 150 parti in peso di acqua, 0,2 parti di tricalciofosfato di sodio, 100 parti di stirene, 0,25 parti di benzoin perossido, 0,25 parti di ter-butil perbenzoato, 0,01 parte di dodecilbenzensolfonato di sodio e 1 parte di nerofumo usato nell'esempio 1. Si scalda a 90°C sotto agitazione.

Dopo circa 2 ore a 90°C si scalda per altre 2 ore a 100°C, si aggiungono 7 parti di una miscela 70/30 di n-pentano e i-pentano, si riscalda per altre 4 ore a 125°C, si raffredda

gzh

e si scarica.

Allo scarico del reattore era presente una forte schiuma, eliminabile con gli antischiuma noti nell'arte o con abbondante acqua di lavaggio.

Le perle di polimero espandibile così prodotte vengono lavorate come nell'esempio 1, separando la frazione compresa tra 1 e 1,5 mm.

Tale frazione è risultata essere il 60%, essendo il 25% la frazione tra 0,5 e 1 mm, il 5% la frazione tra 0,2 e 0,5 mm e il 10% la frazione grossa, tra 1,5 e 3 mm.

La frazione fra 1 e 1,5 mm viene quindi additivata con 0,2% di glicerilmonosterato e 0,1% di stearato di zinco.

L'espansione e lo stampaggio sono stati effettuati come nell'esempio 1. La conducibilità termica è risultata identica a quella dell'esempio 1.

#### ESEMPIO 3

L'esempio 2 è stato ripetuto ad esclusione del dodecilbenzensolfonato sodico, sostituito da 0,01% di metabisolfito di sodio.

Allo scarico del reattore la presenza di schiuma era trascurabile.

Le perle di polimero espandibile così prodotte vengono lavorate come nell'esempio 1, separando la frazione compresa tra 1 e 1,5 mm.

Tale frazione è risultata essere il 75%, essendo il 10%

431

la frazione tra 0,5 e 1 mm, il 5% la frazione tra 0,2 e 0,5 mm e il 10% la frazione grossa, tra 1,5 e 3 mm.

La frazione fra 1 e 1,5 mm viene quindi lavorata come nell'esempio 1. La conducibilità termica è risultata invariata.

#### ESEMPIO 4

L'esempio 3 è stato ripetuto aggiungendo insieme allo stirene 0,7% di esabromociclododecano e 0,2% di dicumilperossido per rendere ignifugo il prodotto.

Allo scarico del reattore la presenza di schiuma era trascurabile.

Le perle di polimero espandibile così prodotte vengono lavorate come nell'esempio 1, separando la frazione compresa tra 1 e 1,5 mm.

Tale frazione è risultata essere il 70%, essendo il 10% la frazione tra 0,5 e 1 mm, il 5% la frazione tra 0,2 e 0,5 mm e il 15% la frazione grossa, tra 1,5 e 3 mm,.

La frazione fra 1 e 1,5 mm viene quindi lavorata come nell'esempio 1. Le lastre vengono messe in stufa a 70°C per 2 gg per allontanare il pentano residuo: vengono quindi ricavati i provini (9cm x 19cm x 2cm) per il test di comportamento al fuoco secondo la norma DIN 4102. I provini superano il test.

#### ESEMPIO 5

In un estrusore bivate munito di tramoggia di carico vengono alimentate 97,8 parti di un polistirene avente melt index di 12 g/10' a 200°C/5kg premiscelato con 1 parte del

*gpl*



nerofumo usato nell'esempio 1, 1 parte di esabromociclododecano (Saytex HP 900 venduto dalla Albemarle) e 0,2 parti di difenilbutano (Perkadox 30 venduto dalla Akzo). Dopo aver portato il polimero allo stato fuso, si iniettano 7 parti di una miscela n-pentano/i-pentano con rapporto in peso 70/30.

La massa risultante viene trafilata attraverso una testa di estrusione provvista di fori. Il polimero emergente dai fori viene tagliato da una serie di coltelli ruotanti a contatto con la superficie della filiera in modo da ottenere delle perle sferiche di diametro medio di circa 1,2 mm. La filiera è immersa in un bagno di acqua.

Le perle vengono convogliate dal flusso d'acqua, raffreddate fino a 35°C, separate dall'acqua, asciugate in una corrente di aria tiepida.

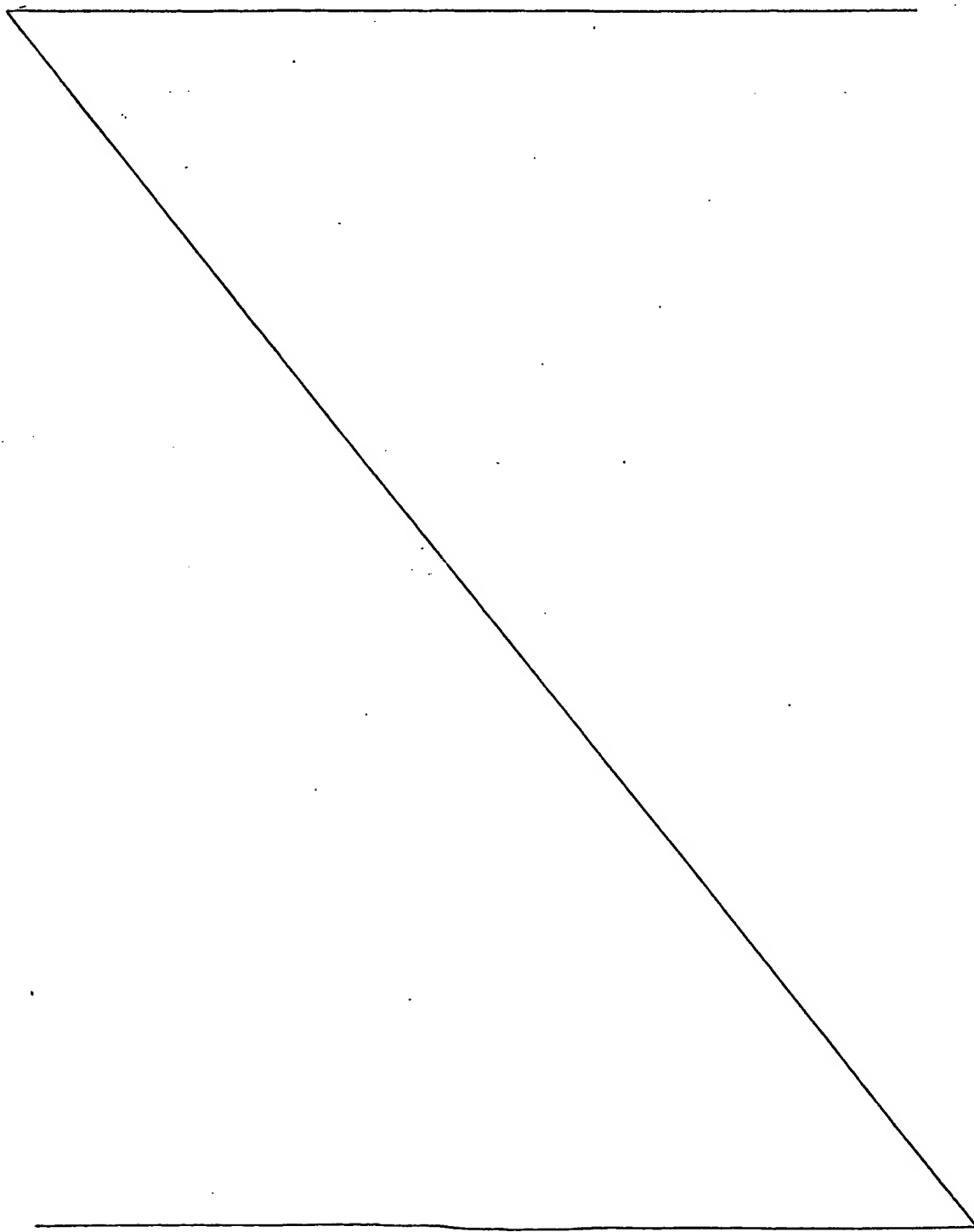
Le perle vengono quindi additivate con l'ammina e con il coating dell'esempio 1.

Le perle vengono quindi espanse, stampate e, come negli esempi precedenti, si ricavano le lastre per il test di comportamento al fuoco. I provini superano il test al fuoco secondo DIN 4102.

#### ESEMPIO 6 (confronto)

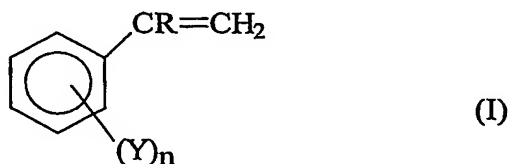
L'esempio 1 è stato ripetuto sostituendo il nerofumo della CONCARB con un tipo di nerofumo con diametro di 15 nm, superficie specifica di 200 m<sup>2</sup>/g venduto dalla DEGUSSA con il nome di Printex 85 TM.

Dopo 60' a 90°C la sospensione è agglomerata in quanto le perle si sono unite le une alle altre: anche la conversione dello stirene in polimero è rimasta bassa (10%).



### RIVENDICAZIONI

1. Polimeri vinilaromatici espandibili che comprendono:
- a) una matrice ottenuta polimerizzando 50-100% in peso di uno o più monomeri vinilaromatici e 0-50% in peso di un monomero copolimerizzabile;
  - b) 1-10% in peso, calcolato sul polimero (a), di un agente espandente inglobato nella matrice polimerica;
  - c) 0,01-20% in peso, calcolato sul polimero (a), di un nerofumo omogeneamente distribuito nella matrice polimerica avente diametro medio compreso tra 30 e 2000 nm, area superficiale compresa fra 5 e 40 m<sup>2</sup>/g, contenuto di zolfo compreso tra 0,1 e 2000 ppm, contenuto di ceneri compreso tra 0,001 e 1%.
2. Polimeri secondo la rivendicazione 1, in cui il nerofumo è caratterizzato da perdita al calore compresa tra 0,001 e 1%, numero di iodio compreso tra 0,001 e 20 g/kg ed un valore di assorbimento del dibutilftalato (DBPA) compreso tra 5 e 100 ml/(100 g).
3. Polimeri secondo la rivendicazione 1, in cui il monomero vinilaromatico è scelto fra quelli che rispondono alla seguente formula generale:

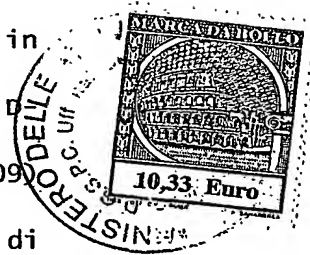


in cui R è un idrogeno o un gruppo metile, n è zero o un intero compreso fra 1 e 5 e Y è un alogeno, come cloro o


bromo, o un radicale alchilico o alcossilico avente da 1 a 4 atomi di carbonio.


4. Polimeri secondo la rivendicazione 1, 2 o 3, in cui i monomeri vinilaromatici di formula generale (I) sono utilizzati in miscela, fino al 50% in peso, con altri monomeri copolimerizzabili scelti fra l'acido (met)acrilico, gli esteri alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> dell'acido (met)acrilico, le ammidi ed i nitrili dell'acido (met)acrilico, il butadiene, l'etilene, il divinilbenzene, l'anidride maleica.
5. Polimeri secondo la rivendicazione 4, in cui i monomeri copolimerizzabili sono acrilonitrile e metilmetacrilato.
6. Polimeri secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la carica di nerofumo ha un diametro medio compreso tra 100 e 1000, una superficie specifica compresa tra 8 e 20 m<sup>2</sup>/g, (misurata secondo ASTM D-6556), un contenuto di zolfo compreso tra 1 e 500 ppm, un residuo in ceneri compreso tra 0,01 e 0,3% (misurato secondo ASTM D-1506), una perdita al calore (misurata secondo ASTM D-1509) tra 0,01 e 0,5%, un DBPA (misurato secondo ASTM D-2414) di 20-80 ml/(100 g) ed un numero di iodio (misurato secondo ASTM D-1510) compreso tra 0,1 e 10 g/kg.
7. Polimeri secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la carica di nerofumo è utilizzata in quantità comprese fra 0,1 e 5% in peso, rispetto al polimero.

4/31





8. Articoli espansi ottenibili con i polimeri vinilaromatici espandibili di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, di densità compresa fra 5 e 50 g/l e conduttività termica compresa fra 25 e 50 mW/mK, mediamente inferiore anche di più del 10% rispetto a quella di equivalenti materiali espansi senza nerofumo.
9. Procedimento per preparare polimeri vinilaromatici espandibili che comprende polimerizzare in sospensione acquosa uno o più monomeri vinilaromatici, eventualmente insieme ad almeno un comonomero polimerizzabile in quantità fino al 50% in peso, in presenza di un nerofumo di diametro medio compreso fra 30 e 2000 nm, con un'area superficiale compresa tra 5 e 40 m<sup>2</sup>/g, con un contenuto di zolfo compreso tra 0,1 e 2000 ppm e con un residuo in ceneri compreso tra 0,001 e 1%, ed in presenza di un iniziatore radicalico perossidico, contenente eventualmente almeno un anello aromatico, e di un agente di espansione aggiunto prima, durante o alla fine della polimerizzazione.
10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui il nerofumo è caratterizzato da una perdita in peso compresa tra 0,001 e 1%, un numero di iodio compreso tra 0,001 e 20 g/kg e da un valore di BDPA compreso tra 5 e 100 ml/(100 g).
11. Procedimento secondo la rivendicazione 9 o 10, in cui la polimerizzazione è condotta in presenza di agenti sospendenti sia di tipo organico che inorganico.
- 

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui i sospendenti inorganici sono coadiuvati da tensioattivi anionici o da sodio metabisolfito.
13. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 9 a 12, in cui la polimerizzazione in sospensione avviene attraverso una soluzione di polimero vinilaromatico nel monomero, o miscela di monomeri, in cui la concentrazione di polimero è compresa fra 1 e 30% in peso.
14. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 9 a 13, in cui, al termine della polimerizzazione, si ottengono perle di polimero sostanzialmente sferiche con diametro medio compreso fra 0,2 e 2 mm all'interno delle quali la carica di nerofumo risulta omogeneamente dispersa.
15. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 9 a 14, in cui le perle di polimero ottenute alla fine della polimerizzazione vengono lavate con tensioattivi non-ionici.
16. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 9 a 15, in cui durante la polimerizzazione sono aggiunti agenti ritardati la fiamma in quantità compresa fra 0,1 e 8% in peso, rispetto al peso del polimero risultante.
17. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 9 a 16, in cui gli agenti di espansione sono aggiunti durante la fase di polimerizzazione e sono scelti fra gli idrocarburi alifatici o cicloalifatici contenenti da 3 a 6 atomi di carbonio; i derivati alogenati di idrocarburi
- 

alifatici contenenti da 1 a 3 atomi di carbonio; l'anidride carbonica e l'acqua.

18.Procedimento per preparare in massa continua polimeri vinilaromatici espandibili che comprende i seguenti stadi in serie:

- i. alimentare ad un estrusore un polimero vinilaromatico, come descritto precedentemente, unitamente ad una carica di nerofumo di diametro medio compreso fra 30 e 2000 nm, con un'area superficiale compresa tra 5 e 40 m<sup>2</sup>/g, con un contenuto di zolfo compreso tra 0,1 e 2000 ppm e con un residuo in ceneri compreso tra 0,001 e 1%;
- ii. riscaldare il polimero vinilaromatico ad una temperatura superiore al relativo punto di fusione;
- iii. iniettare nel polimero fuso prima dell'estrusione attraverso una filiera, l'agente espandente ed eventuali additivi come gli agenti ritardanti la fiamma; e
- iv. formare attraverso una filiera le perle espandibili in forma sostanzialmente sferica con diametro medio compreso fra 0,2 e 2 mm.

19.Procedimento secondo la rivendicazione 18, in cui il nerofumo è caratterizzato da una perdita in peso compresa tra 0,001 e 1%, un numero di iodio compreso tra 0,001 e 20 g/kg e da un valore di BDPA compreso tra 5 e 100 ml/(100 g).

20.Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 9 a 19, in cui le perle espandibili prodotte sono pre-trattate

mediante i metodi generalmente applicati alle perle prodotte con i processi convenzionali e che consistono essenzialmente nel:

- a) ricoprire le perle con un agente liquido antistatico come le ammine, le alchilammine terziarie etossilate, i copolimeri ossido di etilene-ossido di propilene;
- b) applicare sulle perle così trattate il coating costituito essenzialmente da una miscela di mono, di, tri-esteri della glicerina con acidi grassi e da stearati metallici quali stearato di zinco e magnesio.

21. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 9 a 20, in cui il nerofumo è aggiunto anche nel coating insieme alla miscela degli esteri.

Milano, 31 MAR. 2003

*GBC*

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

*Giambattista Cavaliere*

